

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-108039

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月19日

G 03 C 1/485  
1/07  
1/42  
7/3057102-2H  
7102-2H  
7102-2H  
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全25頁)

⑮ 発明の名称 直接ボジカラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-260504

⑰ 出 願 昭63(1988)10月18日

⑱ 発 明 者 平 野 茂 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲ 発 明 者 山 本 充 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲ 発 明 者 出 口 尚 安 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

Page 358

Ex 1-8

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

直接ボジカラー写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子とカラー画像形成カプラーとを含有する写真乳剤層を少なくとも1層支持体上に有する直接ボジカラー写真感光材料において、前記カラー画像形成カプラーがそれ自身実質的に非拡散性であって、しかも発色現像薬との酸化カップリングによって色素を生成又は放出する化合物であり、かつ前記感光材料が下記一般式〔I〕で示される化合物群から選択される少なくとも1種の現像抑制剤放出型化合物と、下記一般式〔N-1〕で示される少なくとも1種の造核剤を含有することを特徴とする直接ボジカラー写真感光材料。

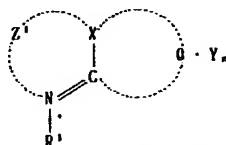
## 一般式〔I〕



(式中、Aは酸化還元母核を意味し、写真現像処理中に酸化されることによってはじめて-(Time)<sub>x</sub>-X

が離脱することを可能ならしめる原子団を表わし、Timeは硫黄原子、窒素原子、酸素原子もしくはセレン原子でAに連結するタイミング基を表わし、tは0又は1の整数であり、Xは現像抑制剤を意味する。)

## 一般式〔N-1〕



(式中、Z'は5ないし6員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、R'は脂肪族基を表わし、Xは=C-又は-N-を表わす。Qは4

ないし12員の非芳香族炭化水素環又は非芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、Yは電荷バランスのための対イオンを表わし、nは電荷バランスをとるに必要な数を表わす。但し、R'、Z'の置換基及びQの置換基のうち、少なくとも一つはアルキニル基を含む。)

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は直接ポジハロゲン化銀写真感光材料を像様露光の後、かぶり処理を施した後又はかぶり処理を施しながら発色現像処理する事により直接ポジカラー画像を得ることのできる直接ポジカラー写真感光材料に関する。

特にイメージクイズに現像抑制剤を放出する化合物と高活性な造核剤の併用により、高い最大画像濃度と低い最小画像濃度を迅速かつ安定に与え、色再現性を良好化する技術に関する。

## (従来の技術)

反転処理工程又はネガフィルムを必要とせず、直接ポジ像を得る写真法はよく知られている。

従来知られている直接ポジハロゲン化銀写真感光材料を用いてポジ画像を作成するために用いられる方法は、特殊なものを除き、実用的有用さを考慮すると、主として2つのタイプに分けることができる。

1つのタイプは、あらかじめカブラされたハロ

ゲン化銀乳剤を用い、ソーラリゼーションあるいはハーシェル効果等を利用して露光部のカブリ核(潜像)を破壊することによって現像後直接ポジ画像を得るものである。

もう1つのタイプは、かぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を用い、画像露光後かぶり処理を施した後かまたはかぶり処理を施しながら表面現像を行い直接ポジ画像を得るものである。

また上記の内部潜像型ハロゲン化銀写真乳剤とは、ハロゲン化銀粒子の主として内部に感光核を有し、露光によって粒子内部に主として潜像が形成されるようなタイプのハロゲン化銀写真乳剤をいう。

この後者のタイプの方法は、前者のタイプの方法に比較して、一般的に感度が高く、高感度を要求される用途に適しており、本発明はこの後者のタイプに関するものである。

この技術分野においては種々の技術がこれまでに知られている。例えば、米国特許第2,592,250号、同第2,466,957号、同第2,497,875号、同第

- 3 -

2,588,982号、同第3,317,322号(同2,497,875)、同第3,761,266号、同第3,761,276号、同第3,796,577号および英国特許第1,151,363号、同1,150,553号(同1,011,062号)、各明細書等に記載されているものがその主なものである。これら公知の方法を用いると直接ポジ型としては比較的高感度の写真感光材料を作ることができる。

また、直接ポジ像の形成機構の詳細については例えば、T.H. ジェームス著「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of The Photographic Process) 第4版第7章182頁~193頁や米国特許3,761,276号等に記載されている。

つまり、最初の像様露光によってハロゲン化銀内部に生じた、いわゆる内部潜像に基因する表面減感作用により、未露光部のハロゲン化銀粒子の表面のみに選択的にカブリ核を生成させ、次いで通常の、いわゆる表面現像処理を施す事によって未露光部に写真像(直接ポジ像)が形成されると信じられている。

- 5 -

- 4 -

上記の如く、選択的にカブリ核を生成させる手段としては、一般に「光かぶり法」と呼ばれる感光層の全面に第二の露光を与える方法(例えば英国特許1,151,363号)と「化学的かぶり法」と呼ばれる造核剤(nucleating agent)を用いる方法とが知られている。この後者の方法については、例えば「リサーチ・ディスクロージャー」(Research Disclosure)誌第151巻No.15162(1976年11月発行)の72~87頁に記載されている。

直接ポジカラー画像を形成するには、内部潜像型ハロゲン化銀感材をかぶり処理を施した後又はかぶり処理を施しながら表面発色現像処理を行い、その後漂白、定着(又は漂白定着)処理して達成できる。漂白・定着処理の後には通常水洗および/又は安定化処理が施される。

(発明が解決しようとする問題点)

造核剤の存在下では、ランニング処理中などに生ずる現像液の温度や、pHの変動の影響を受けやすいため最大画像濃度が一定せず、色再現が不安定であるという問題を有する。

- 6 -

一方、光かぶり法の場合には、化学的かぶり法ほど高pH条件を要求される事がなく、酸化を受けにくい低pH現像液を用いられるため実用上比較的可利ではあるが、やはり現像液の温度やpHの変動をうけやすく、一定の性能を得るのが困難である。

このような処理による写真性能の安定性の問題は、補充液を少なくするか又は補充を行わないでランニング処理する場合に特に重大である。

また特公昭45-12709号には光かぶり法で直接ポジ画像を形成する感材にかぶり防止剤としてトリアゾリン-チオン、テトラゾリン-チオン系化合物を添加することが記載されている。しかし、かかる方法を用いても満足すべき高い最大画像濃度と、速い画像速度、更には一定した画像の安定性を達成することができなかった。

従来、現像抑制剤放出型カプラーが、カラー写真、特に撮影用カラーネガ写真フィルムの色再現性及び画像鮮鋭度を良化することが知られており、例えば、特開昭60-185950号、同61-240240号、同61-231553号、同61-238057号、同61-233741号、

- 7 -

にある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子とカラー画像形成カプラーとを含有する写真乳剤層を少なくとも1層支持体上に有する直接ポジカラー写真感光材料において、前記カラー画像形成カプラーがそれ自身実質的に非拡散性であってしかも発色現像剤との酸化カップリングによって色素を生成又は放出する化合物であり、かつ、前記感光材料が、下記一般式(1)で示される化合物群から選択される少なくとも1種の現像抑制剤放出型化合物と、下記一般式(N-1)で示される少なくとも1種の造核剤を含有することを特徴とする直接ポジカラー写真感光材料である。

一般式(1)



(式中、Aは酸化還元母核を意味し、写真現像処理中に酸化されることによってはじめて-(Time)<sub>n</sub>が離脱することを可能ならしめる原子団を表わし、

同61-236551号や同61-236550号等の明細書に開示されている。これらはいずれも潜像を主としてハロゲン化銀粒子表面に形成するネガ乳剤に関するものであって、直接ポジ乳剤に関するものはなかった。一方近年、これらを直接ポジカラー写真に適用し、階調や鮮鋭度、などの画質を良化したり、処理のpH変動に対し安定した画像濃度を得られることが、特開昭62-3,249及び特願昭61-169,523で開示されている。しかし、これらの効果は十分満足できるものではなかった。特に、現像時に放出される現像抑制剤により、現像活性の低下が認められ、特に低pH(pH12未満)においてその傾向が強く、改良が求められていた。

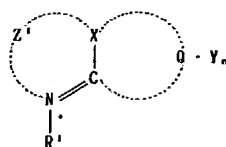
したがって本発明の目的は、予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀感材を低pHの発色現像液で処理して、高い最大発色濃度と低い最小画像濃度を有する直接ポジカラー画像を迅速且つ安定に形成する感光材料を提供することにある。

さらに本発明の目的は画質の良好な直接ポジ画像を与えるハロゲン化銀感光材料を提供すること

- 8 -

Timeは硫黄原子、窒素原子、酸素原子もしくはセレン原子でAに連結するタイミング基を表わし、nは0または1の整数であり、Xは現像抑制剤を意味する。

一般式(N-1)



(式中、Z'は5ないし6員の複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R'は脂肪族基を表わし、Xは-C-又は-N-を表わす。Qは4な

いし12員の非芳香族炭化水素環又は非芳香族複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、Yは電荷バランスのための対イオンを表わし、nは電荷バランスをとるに必要な数を表わす。但し、R'、Z'の置換基、及びQの置換基のうち、少なくとも一つはアルキニル基を含む。)

まず一般式(1)のAについて更に詳しく説明

- 9 -

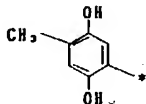
する。Aで示される酸化還元母核としては、例えばハイドロキノン、カテコール、p-アミノフェノール、o-アミノフェノール、1,2-ナフタレンジオール、1,4-ナフタレンジオール、1,6-ナフタレンジオール、1,2-アミノナフトール、1,4-アミノナフトール又は1,6-アミノナフトールなどがあげられる。この時アミノ基は炭素数1~25のスルホニル基、または炭素数1~25のアシル基で置換されていることが好ましい。スルホニル基としては置換または無置換の脂肪族スルホニル基、あるいは芳香族スルホニル基があげられる。またアシル基としては置換または無置換の脂肪族アシル基あるいは芳香族アシル基があげられる。Aの酸化還元母核を形成する水酸基またはアミノ基は、現像処理時に脱保護可能な保護基で保護されていてもよい。保護基の例としては、炭素数1~25のもので、例えばアシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、さらに特開昭59-197037号、特開昭59-201057号に記載されている保護基があげられる。さらにこの保護基は、可能な場合は以下

- 11 -

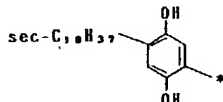
フェノール、1,4-ナフタレンジオール、1,4-アミノナフトールなどがあげられる。Aとして更に好ましくはハイドロキノン、カテコール、p-アミノフェノール、o-アミノフェノールがあげられる。Aとして最も好ましくはハイドロキノンである。

一般式(1)におけるAの好ましい具体例を以下に示す。なお各構造式中(\*)は-(Time)<sub>t</sub>-Xが結合する。

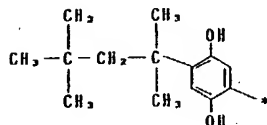
(1)



(2)



(3)



- 13 -

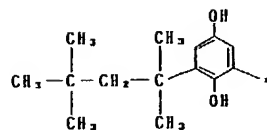
に述べるAの置換基と互いに結合して、5、6あるいは7員環を形成してもよい。

Aで表わされる酸化還元母核は適当な位置が適当な置換基で置換されていてもよい。これら置換基の例としては、炭素数25以下のもので、例えばアルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、または-(Time)<sub>t</sub>-Xなどがあげられる。これらの置換基はさらに以上述べた置換基で置換されていてもよい。またこれらの置換基は、それぞれ可能な場合は、互いに結合して飽和あるいは不飽和の炭素環、または飽和あるいは不飽和のヘテロ環を形成してもよい。

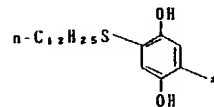
Aの好ましい例としては、ハイドロキノン、カテコール、p-アミノフェノール、o-アミノフ

- 12 -

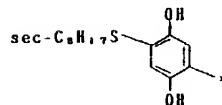
(4)



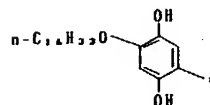
(5)



(6)

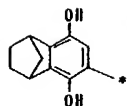


(7)

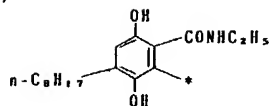


- 14 -

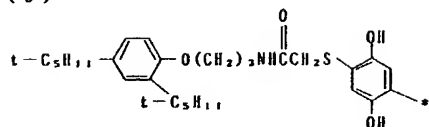
( 8 )



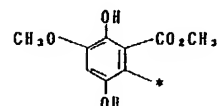
( 1 2 )



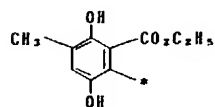
( 9 )



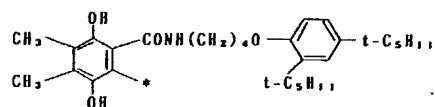
( 1 3 )



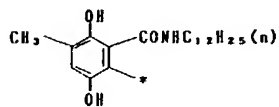
( 1 0 )



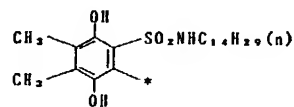
( 1 4 )



( 1 1 )



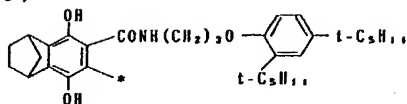
( 1 5 )



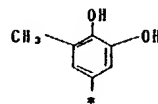
- 1 5 -

- 1 6 -

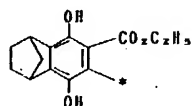
( 1 6 )



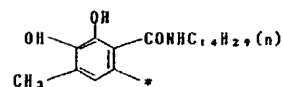
( 2 0 )



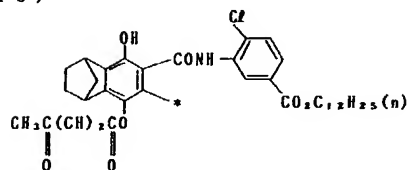
( 1 7 )



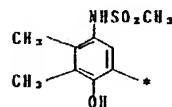
( 2 1 )



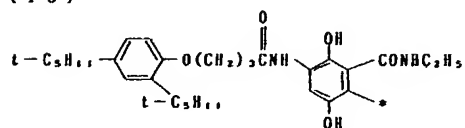
( 1 8 )



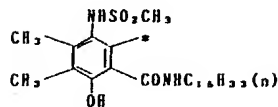
( 2 2 )



( 1 9 )



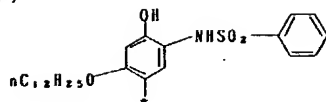
( 2 3 )



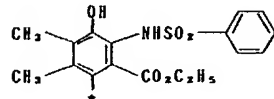
- 1 7 -

- 1 8 -

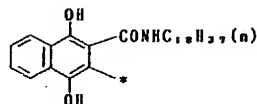
(24)



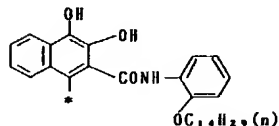
(25)



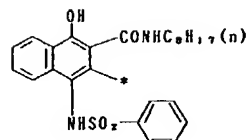
(26)



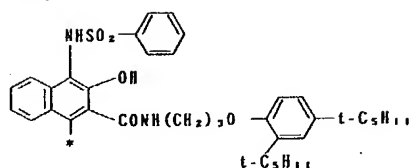
(27)



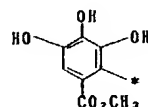
(28)



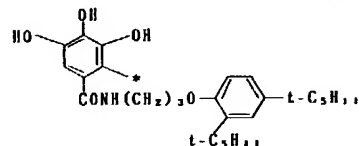
(29)



(30)



(30)



- 19 -

—(Time)<sub>t</sub>—X は一般式 (1) において A で表わされる酸化還元母核が現像時クロス酸化反応をおこし酸化体となった時はじめて —(Time)<sub>t</sub>—X として放出される基である。

Time は硫黄原子、窒素原子、酸素原子またはセレン原子で A に連結するタイミング基であり、現像時放出された —(Time)<sub>t</sub>—X から一段階あるいはそれ以上の段階の反応を経て X を放出せしめる基があげられる。Time としては、例えば米国特許第 4,248,962 号、同第 4,409,323 号、英国特許第 2,096,783 号、米国特許第 4,146,396 号、特開昭 51-146,828 号、特開昭 57-56,837 号などに記載されているものがあげられる。Time としては、これらに記載されているものから選ばれる二つ以上の組合せでもよい。

X は現像抑制剤を意味する。現像抑制剤の例としては、ヘテロ環に結合するメルカプト基を有する化合物あるいはイミノ銀生成可能なヘテロ環化合物があげられる。X は現像時放出されてはじめて現像抑制剤として作用するために、メルカプト

- 21 -

基の硫黄原子、又はイミノ銀を形成する窒素原子の位置で Time に結合する場合が好ましい。ヘテロ環に結合するメルカプト基を有する化合物の例としては、例えば置換あるいは無置換のメルカプトアゾール類 (例えば 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-プロピル-5-メルカプトテトラゾール、1-ブチル-5-メルカプトテトラゾール、2-メチルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-メチル-4-フェニル-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、1-(4-エチルカルバモイルフェニル)-2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-フェニル-5-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール、1-(3-(3-メチルウレイド)フェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ニトロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-エチルヘキサノイルアミノ)-2-メルカプトベンズイミダ

- 22 -

ゾールなど)、置換あるいは無置換のメルカプトアザインデン類(例えば、6-メチル-4-メルカプト-1,3,3a,7-テトラザインデン、4,6-ジメチル-2-メルカプト-1,3,3a,7-テトラザインデンなど)、置換あるいは無置換のメルカプトピリミジン類(例えば2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジンなど)などがある。

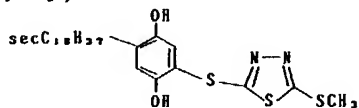
イミノ銀を形成可能なヘテロ環化合物としては、例えば置換あるいは無置換のトリアゾール類(例えば、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-プロモベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾトリアゾールなど)、置換あるいは無置換のインダゾール類(例えばインダゾール、5-ニトロインダゾール、3-ニトロインダゾール、3-クロロ-5-ニトロインダゾールなど)、置換あるいは無置換のベンズイミダゾール類(例えば5-ニトロベンズイミダゾール、5,6-ジクロロ

- 2 3 -

ニルイミダゾール、5-(2,3-ジクロロプロピルオキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、1-(4-ベンズイルオキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-メタンスルホニルエトキシカルボニル)-2-メルカプトベンゾチアゾール、5-シンナモイルアミノベンゾトリアゾール、1-(3-ビニルカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール-5-スクシンイミドメチルベンゾトリアゾール、2-[4-スクシンイミドフェニル]-5-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール、6-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンズオキサゾールなどがあげられる。

本発明の内容をより具体的に述べるために、以下に一般式(1)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこれらに限定されるわけではない。

(1-1)



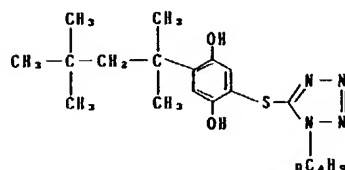
- 2 5 -

ベンズイミダゾールなど)などがあげられる。

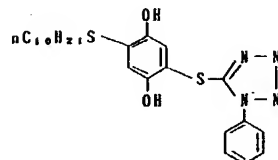
またXは一般式(1)のTimeから離脱して、いったん現像抑制性を有する化合物となった後、更にそれが現像液成分とある種の化学反応をおこして実質的に現像抑制性を有しないか、あるいは著しく減少した化合物に変化するものであってもよい。このような化学反応を受ける官能基としては、例えばエステル基、カルボニル基、イミノ基、イソモニウム基、マイケル付加受容基、あるいはイミド基などがあげられる。このような失活型現像抑制剤の例としては、例えば、1-(3-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-マレインイミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-フェノキシカルボニルベンゾトリアゾール、5-(4-シアノフェノキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、2-フェノキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-ニトロ-3-フェノキシカルボ

- 2 4 -

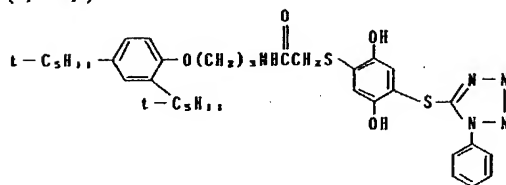
(1-2)



(1-3)

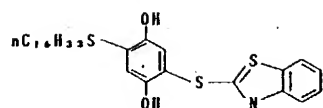


(1-4)

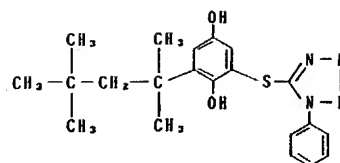


- 2 6 -

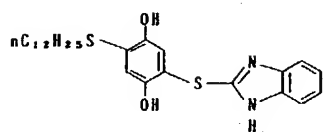
(1-5)



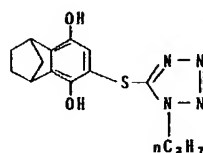
(1-8)



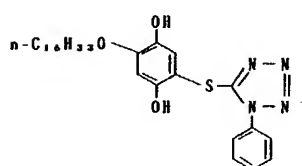
(1-6)



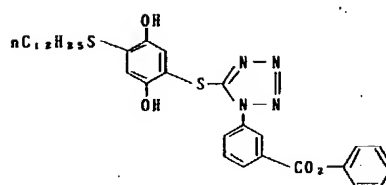
(1-9)



(1-7)



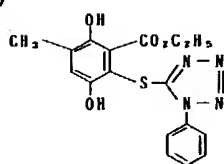
(1-10)



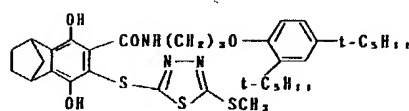
- 27 -

- 28 -

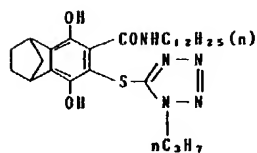
(1-11)



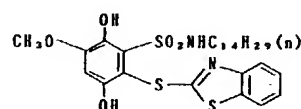
(1-14)



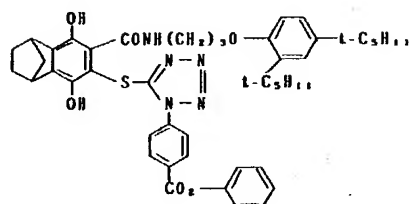
(1-12)



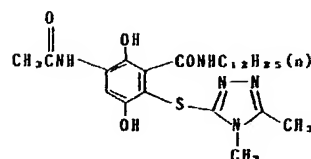
(1-15)



(1-13)



(1-16)

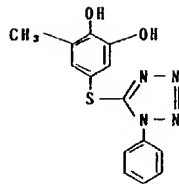


- 29 -

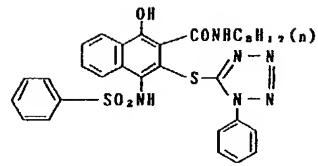
- 30 -



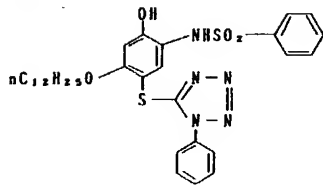
(1-17)



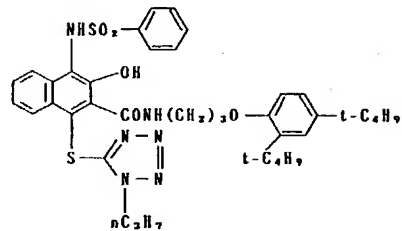
(1-20)



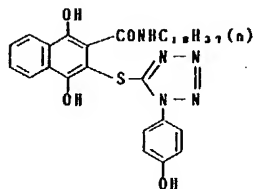
(1-18)



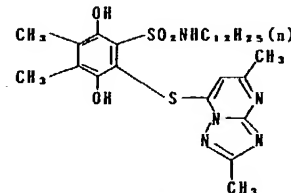
(1-21)



(1-19)



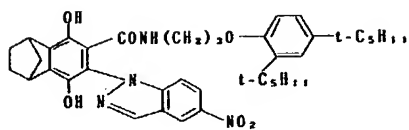
(1-22)



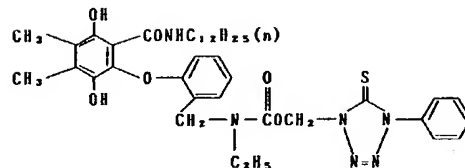
- 3 1 -

- 3 2 -

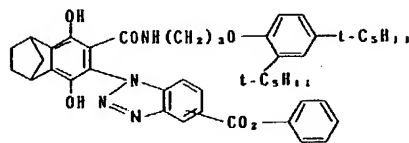
(1-23)



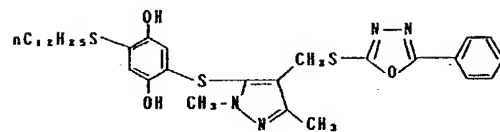
(1-26)



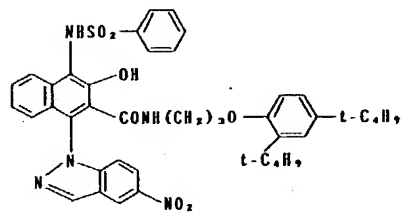
(1-24)



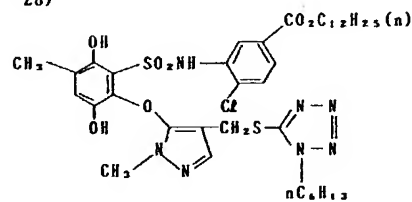
(1-27)



(1-25)



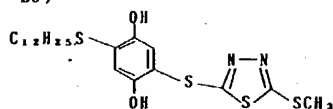
(1-28)



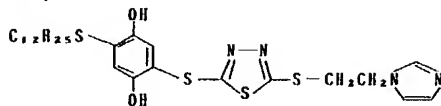
- 3 3 -

- 3 4 -

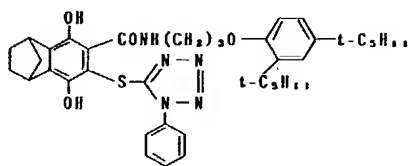
(1-29)



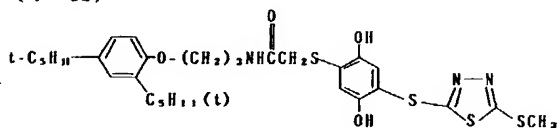
(1-30)



(1-31)



(1-32)

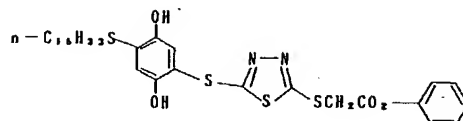


- 35 -

ビリジニウム、チアゾリウム、セナゾリウム、イミダゾリウム、テトラゾリウム、インドレニウム、ピロリニウム、アクリジニウム、フェナンスリジニウム、イソキノリニウム、及びナフトビリジニウム核があげられる。Z'は置換基で置換されていてもよく、その置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アラール基、アリール基、アルキニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、カルボキシル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、ウレイド基、ウレタン基、炭酸エステル基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、またはイミノ基などがあげられる。Z'の置換基としては、例えば上記置換基の中から少なくとも1個選ばれるが、2個以上の場合は同じでも異なってもよい。また上記置換基はこれらの置換基でさらに置換されていてもよい。

- 37 -

(1-33)



一般式〔I〕で示される化合物は、米国特許3,930,863号、同4,015,988号、同4,108,663号、特開昭56-153,342、同61-18,946、同61-230,135、米国特許3,639,417号、同3,379,529号等の特許に記載または引用されている方法に準じて合成できる。

本発明の一般式〔I〕で示される化合物の使用量は $10^{-7}$ モル/㎡から $10^{-2}$ モル/㎡、好ましくは $10^{-6}$ から $10^{-3}$ モル/㎡の範囲である。

本発明の一般式〔I〕で示される化合物は単独で用いてもよいし、また2種類以上併用してもよい。

前記一般式〔N-1〕で示される造核剤について更に詳しく説明すると、Z'で完成される複素環は、例えばキノリニウム、ベンズイミダゾリウム、

- 36 -

更にZ'の置換基として、適当な連結基I'を介してZ'で完成される複素環四級アンモニウム基を有してもよい。この場合はいわゆるダイマーの構造を取る。

Z'で完成される複素環骨格として好ましくは、キノリニウム、ベンズイミダゾリウム、ビリジニウム、アクリジニウム、フェナンスリジニウム、ナフトビリジニウム及びイソキノリニウム核があげられる。更に好ましくは、キノリニウム、ナフトビリジニウム、ベンズイミダゾリウム核であり、最も好ましくはキノリニウム核である。

R'の脂肪族基は、好ましくは炭素数1~18個の無置換アルキル基およびアルキル部分の炭素数が1~18個の置換アルキル基である。置換基としては、Z'の置換基として述べたものがあげられる。

R'として好ましくはアルキニル基であり、特にプロパルギル基が最も好ましい。

Qは4ないし12員の非芳香族炭化水素環又は非芳香族複素環を形成するに必要な原子群である。

これらの環はZ'の置換基で述べた基でさらに置換

- 38 -

されていてもよい。

非芳香族炭化水素環としては、X が炭素原子である場合であって、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、インダン、テトラリン等の環があげられる。

非芳香族複素環としては、ヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄、セレンなどを含むものであって、例えば、X が炭素原子である場合は、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ブチロラクトン、ピロリドン、テトラヒドロチオフェン等の環があげられる。またX が窒素原子である場合は、例えばピロリジン、ピペリジン、ピリドン、ピペラジン、パーヒドロチアジン、テトラヒドロキノリン、インドリン等の環があげられる。

Q で形成される環状として好ましいのは、X が炭素原子の場合であり、特にシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロヘキセン、インダン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオフェン等である。

R'、Z' の置換基、及び Q の置換基のうち、少な

- 39 -

れる。

これらはZ' の置換基として述べたもので置換されていてもよい。チオアミド基としては好ましくは非環状チオアミド基（例えばチオウレタン基、チオウレイド基など）である。

X' のメルカプト基としては、特にヘテロ環メルカプト基（例えば5-メルカプトテトラゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール）、2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾールなどが好ましい。

X' で表わされる5ないし6員の含窒素複素環としては、窒素、酸素、硫黄及び炭素の組合せからなるもので、好ましくはイミノ銀を生成するもので例えばベンゾトリアゾールやアミノチアトリアゾールがあげられる。

L' で表わされる二価の連結基としては、C、N、S、O のうち少なくとも1種を含む原子又は原子団である。具体的には、例えばアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、

- 41 -

くともひとつが該当するアルキニル基としては、これまですでに一部は述べられているが、更に詳しく説明すると、好ましくは炭素数2~18個のもので、例えばエチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、1-メチルプロパルギル基、1,1-ジメチルプロパルギル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基などである。

更にこれらは、Z' の置換基として述べた基で置換されていてもよい。

これらアルキル基としては、プロパルギル基が好ましく、特にR' がプロパルギル基である場合が最も好ましい。

R'、Q 及びZ' の置換基の有し得るハロゲン化銀への吸着促進基としては、X'-(L')<sub>m</sub> で表わされるものが好ましい。

ここでX' はハロゲン化銀への吸着促進基であり、L' は二価の連結基である。m は0又は1である。X' で表わされるハロゲン化銀への吸着促進基の好ましい例としては、チオアミド基、メルカプト基または5ないし6員の含窒素ヘテロ環基があげら

- 40 -

-O-、-S-、-NH-、-N=、-CO-、-SO<sub>2</sub>-（これらの基は置換基をもっているもよい）、等の単独またはこれらの組合せからなるものである。

組合せの例としては、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNH}- \end{array}$ 、

$-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCNH}- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NHCNH}- \end{array}$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 、

$-(\text{アルキレン})-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$ 、 $-(\text{アリーレン})-$

$\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-(\text{アリーレン})-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NHCNH}- \end{array}$ 、

$-(\text{アリーレン})-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNH}- \end{array}$ などが好ましい。

電荷バランスのための対イオンY' としては、例えば、臭素イオン、塩素イオン、沃素イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、チオシアンイオン、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>イオンなどがあげられる。

一般式〔N-1〕で示される化合物のうち、好

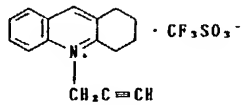
- 42 -

ましくはハロゲン化銀への吸着促進基を有するものであり、特に、吸着促進基 $X'$ としてチオアミド基アゾール基又はヘテロ環メルカプト基である場合が更に好ましい。

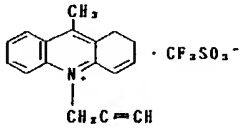
これらの化合物例およびその合成法は、例えば特願昭62-17,984 及び同特許に引用された特許又は文献に記載されている。

一般式 (N-1) で表わされる化合物の具体例を以下にあげるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

(N-1-1)

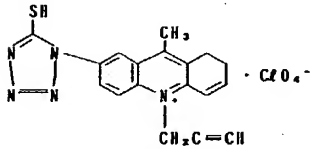


(N-1-2)

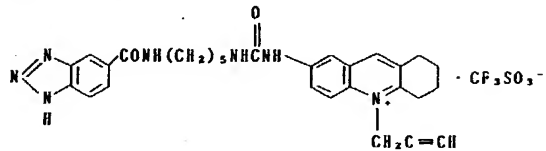


- 4 3 -

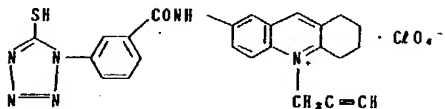
(N-1-7)



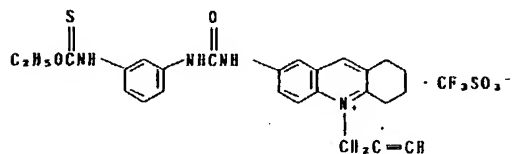
(N-1-8)



(N-1-9)



(N-1-10)

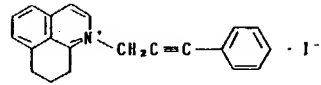


- 4 5 -

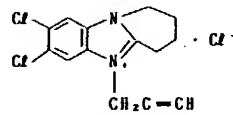
(N-1-3)



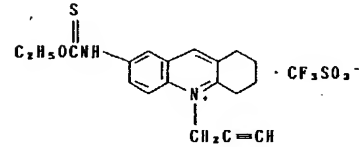
(N-1-4)



(N-1-5)

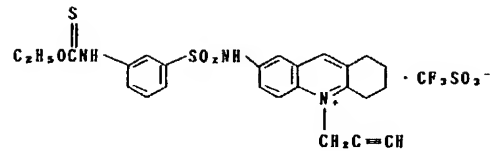


(N-1-6)

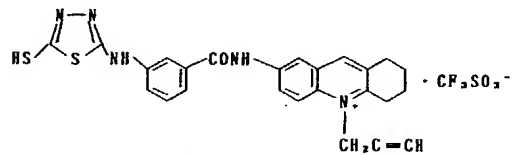


- 4 4 -

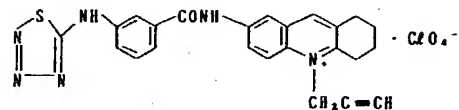
(N-1-11)



(N-1-12)

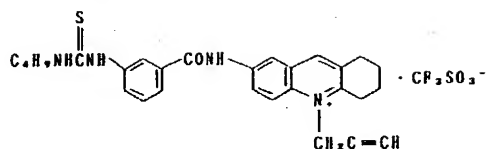


(N-1-13)

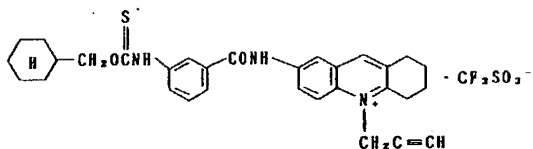


- 4 6 -

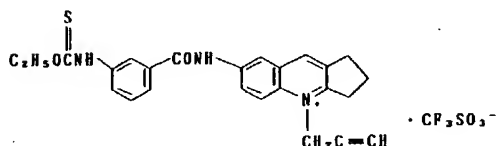
(N-1-14)



(N-1-16)



(N-1-17)



- 47 -

本発明に用いる予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の表面が予めかぶらされてなく、しかも潜像を主として粒子内部に形成するハロゲン化銀を含有する乳剤であるが、更に具体的には、ハロゲン化銀乳剤を透明支持体上に一定量(0.5 ~ 3 g/m<sup>2</sup>)塗布し、これに0.01ないし10秒の固定された時間で露光を与え下記現像液A(内部型現像液)中で、18℃で5分間現像したとき通常の写真濃度測定方法によって測られる最大濃度が、上記と同量塗布して同様にして露光したハロゲン化銀乳剤を下記現像液B(表面型現像液)中で20℃で6分間現像した場合に得られる最大濃度の、少なくとも5倍大きい濃度を有するものが好ましく、より好ましくは少なくとも10倍大きい濃度を有するものである。

## 内部現像液A

メトール	2 g
亜硫酸ソーダ(無水)	90 g
ハイドロキノン	8 g
炭酸ソーダ(一水塩)	52.5 g

- 49 -

本発明において、一般式(N-1)で示される化合物を写真感光材料中に含有させるときは、アルコール類(例えばメタノール、エタノール)、エステル類(例えば酢酸エチル)、ケトン類(例えばアセトン)などの水に混和しうる有機溶媒の溶液とするか、水溶性の場合には水溶液として、親水性コロイド溶液に添加すればよい。

写真乳剤中に添加する場合、その添加は化学熟成の開始から塗布前までの任意の時期に行ってもよいが、化学熟成終了後に行うのが好ましい。

本発明において一般式(N-1)で示される造核剤はハロゲン化銀乳剤層に隣接する親水性コロイド層中に含有してもよいが、ハロゲン化銀乳剤層中に含有されるのが好ましい。その添加量は、実際上用いられるハロゲン化銀乳剤の特性、造核剤の化学構造及び現像条件によって異なるので、広い範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀乳剤中の銀1モル当たり約 $1 \times 10^{-8}$ モルから約 $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が実際上有用で、好ましいのは銀1モル当たり約 $1 \times 10^{-7}$ から約 $1 \times 10^{-3}$ モルである。

- 48 -

KBr	5 g
KI	0.5 g
水を加えて	1 l
表面現像液B	
メトール	2.5 g
L-アスコルビン酸	10 g
NaBO <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	35 g
KBr	1 g
水を加えて	1 l

内潜型乳剤の具体例としては例えば、米国特許第2,592,250号に明細書に記載されているコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤、米国特許3,761,276号、同3,850,637号、同3,923,513号、同4,035,185号、同4,395,478号、同4,504,570号、特開昭52-156614号、同55-127549号、同53-60222号、同56-22681号、同59-208540号、同60-107641号、同61-3137号、特願昭61-32462号、リサーチ・ディスクロージャー誌No.23510(1983年11月発行)P236に開示されている特許に記載のコア/シェル型ハロゲン化銀乳剤を挙げることができる。

- 50 -

本発明に使用するハロゲン化銀粒子の形は立方体、八面体、十二面体、十四面体の様な規則的な結晶体、球状などのような変則的な結晶形、また、長さ/厚み比の値が5以上の平板状の形の粒子を用いてもよい。また、これら種々の結晶形の複合形をもつもの、またそれらの混合から成る乳剤であってもよい。

ハロゲン化銀の組成としては、塩化銀、臭化銀混合ハロゲン化銀があり、本発明に好ましく使用されるハロゲン化銀は沃化銀を含まないか含んでも3モル%以下の塩(沃)臭化銀、(沃)塩化銀または(沃)臭化銀である。

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは、2 $\mu$ m以下で0.1 $\mu$ m以上が好ましいが、特に好ましいのは1 $\mu$ m以下0.15 $\mu$ m以上である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよいが、粒状性や鮮鋭度等の改良のために粒子数あるいは重量で平均粒子サイズの $\pm 40\%$ 以内、好ましくは $\pm 20\%$ 以内に全粒子の90%以上が入るような粒子サイズ分布の狭い、いわゆる「単分散」ハロゲン化銀乳剤を本

- 51 -

記の色素と強色増感剤を併用してもよい。詳しい具体例は、例えばリサーチ・ディスクロージャー誌No.17643-IV(1978年12月発行)P23~24などに記載の特許にある。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定させる目的でカブリ防止剤または安定剤を含有させることができる。詳しい具体例は、例えばリサーチ・ディスクロージャー誌No.17643-IV(1978年12月発行)および、E.J.Birr著"Stabilization of Photographic Silver Halide Emulsion"(Focal Press)、1974年刊などに記載されている。

本発明において直接ポジカラー画像を形成するには種々のカラーカブラーを使用することができる。カラーカブラーは、芳香族第一級アミン系発色現像薬の鹽化体とカップリング反応して実質的に非拡散性の色素を生成または放出する化合物であって、それ自身実質的に非拡散性の化合物であることが好ましい。有用なカラーカブラーの典型

発明に使用するのが好ましい。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤もしくは同一サイズで感度の異なる複数の粒子を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合わせを混合あるいは重層して使用することもできる。

本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、粒子内部または表面に硫黄もしくはセレン増感、還元増感、貴金属増感などの単独もしくは併用により化学増感することができる。詳しい具体例は、例えばリサーチ・ディスクロージャー誌No.17643-III(1978年12月発行)P23などに記載の特許にある。

本発明に用いる写真乳剤は、慣用の方法で写真用増感色素によって分光増感される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素および複合メロシアニン色素に属する色素であり、これらの色素は単独又は組合せて使用できる。また上

- 52 -

例には、ナフトールもしくはフェノール系化合物、ピラズロンもしくはピラズロアゾール系化合物および開鎖もしくは複素環のケトメチレン化合物がある。本発明で使用しうるこれらのシアン、マゼンタおよびイエローカブラーの具体例は「リサーチ・ディスクロージャー」誌No.17643(1978年12月発行)P25, VII-D項、同No.18717(1979年11月発行)および特願昭61-32462号に記載の化合物およびそれらに引用された特許に記載されている。

生成する色素が有する短波長域の不要吸収を補正するための、カードカブラー、発色色素が適度の拡散性を有するカブラー、無呈色カブラー、カップリング反応に伴って現像抑制剤を放出するDIRカブラーやポリマー化されたカブラーも又使用できる。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

本発明の感光材料には、色カブリ防止剤もしくは

は混色防止剤が使用できる。

これらの代表例は特開昭62-215272 号185～193頁に記載されている。

本発明にはカプラーの発色性の向上させる目的で発色増強剤を用いることができる。化合物の代表例は特開昭62-215272 号121～125頁に記載のものがあげられる。

本発明の感光材料には、イラジェーションやハレーションを防止する染剤、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マツト剤、電気カブリ防止剤、塗布助剤、硬膜剤、帯電防止剤やスベリ性改良剤等を添加する事ができる。これらの添加剤の代表例は、リサーチ・ディスクロージャー誌No.17643 VIII～X Ⅲ項（1978年12月発行）p25～27、および同18716（1979年11月発行）p647～651に記載されている。

本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、および青感性乳剤層を各々

- 55 -

号に記載の支持体に塗布される。またリサーチ・ディスクロージャー誌No.17643 X V 項p28～29に記載の塗布方法を利用することができる。

本発明は種々のカラー写真感光材料に適用することができる。

例えば、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラー反転ペーパー、インスタントカラーフィルムなどを代表例として挙げることができる。またフルカラー複写機やCRTの画像を保存するためのカラーハードコピーなどにも適用することができる。本発明はまた、「リサーチ・ディスクロージャー」誌No.17123（1978年7月発行）などに記載の三色カプラー混合を利用した白黒感光材料にも適用できる。

本発明において前記造核剤の作用をさらに促進するため、下記の造核促進剤を使用することができる。

造核促進剤としては、任意にアルカリ金属原子又はアンモニウム基で置換されていてもよいメルカプト基を少なくとも1つ有する、テトラザイン

少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意にえらべる、好ましい層配列の順序は支持体側から赤感性、緑感性、青感性または支持体側から緑感性、赤感性、青感性である。また前記の各乳剤層は感度の異なる2つ以上の乳剤層からできていてもよく、また同一感色性をもつ2つ以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合わせをとることもできる。

本発明に係る感光材料は、ハロゲン化銀乳剤層の他に、保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止剤、バック層、白色反射層などの補助層を適宜設けることが好ましい。

本発明の写真感光材料において写真乳剤層その他の層はリサーチ・ディスクロージャー誌No.17643 V VII 項（1978年12月発行）p28に記載のものやヨーロッパ特許0,102,253 号や特開昭61-97655

- 56 -

デン類、トリアザインデン類及びペンタザインデン類および特開昭63-106656 号公報（6～16頁）に記載の化合物を添加することができる。

造核促進剤の具体例を以下にあげるが、これらに限定されるわけではない。

- (A-1) 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾロ  
〔4,5-a〕ピリジン
- (A-2) 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾロ  
〔4,5-a〕ピリミジン
- (A-3) 5-メルカプト-1,2,4-トリアゾロ  
〔4,5-a〕ピリミジン
- (A-4) 7-(2-ジメチルアミノエチル)-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾロ〔1,5-a〕  
ピリミジン
- (A-5) 3-メルカプト-7-メチル-1,2,4-トリアゾロ〔4,5-a〕ピリミジン
- (A-6) 3,6-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾロ  
〔4,5-b〕ピリダジン
- (A-7) 2-メルカプト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾール

- 57 -

- 58 -

- (A-8) 3-メルカプト-4-メチル-1,2,4-  
トリアゾール
- (A-9) 2-(3-ジメチルアミノプロピルチオ)-  
5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール  
塩酸塩
- (A-10) 2-(2-モルホリノエチルチオ)-5-  
メルカプト-1,3,4-チアジアゾール塩酸  
塩

造像促進剤は、感光材料中或いは処理液中に含有させることができるが、感光材料中なかでも内部潜像型ハロゲン化銀乳剤層やその他の親水性コロイド層(中間層や保護層など)中に含有させるのが好ましい。特に好ましいのはハロゲン化銀乳剤層中又はその隣接層である。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては

- 59 -

脱銀処理後、水洗及び/又は安定固定を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、*Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers* 第64巻、p248-253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵してもよい。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。

#### (実施例)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1.

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体

3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

これらの発色現像液のpHは9~12であり、好ましくは9.5~11.5である。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、

- 60 -

(厚さ100 ミクロン)の表側に、次の第1層から第14層を、裏側に第15層から第16層を重ね塗布したカラー写真感光材料を作成した。第1層塗布層のポリエチレンには酸化チタンを白色顔料としてまた微量の群青を青み付け染料として含む(支持体の表面の色度はL<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>系で88.0、-0.20、-0.75であった。)

#### (感光層組成)

以下に成分と塗布量(g/m<sup>2</sup>単位)を示す。なおハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す各層に用いた乳剤は乳剤EM1の製法に準じて作られた。但し第14層の乳剤は表面化学増感しないリップマン乳剤を用いた。

#### 第一層(アンチハレーション層)

黒色コロイド銀	-----0.10
ゼラチン	-----0.70

#### 第2層(中間層)

ゼラチン	-----0.70
------	-----------

#### 第3層(低感度赤感層)

赤色増感色素(EKS-1.2.3)で分光増感された

- 61 -

- 62 -



臭化銀（平均粒子サイズ0.25 $\mu$ 、サイズ分布〔変動係数〕8%、八面体）	0.04
赤色増感色素（ExS-1,2,3）で分光増感された塩臭化銀（塩化銀5モル%、平均粒子サイズ0.40 $\mu$ 、サイズ分布10%、八面体）	0.08
ゼラチン	1.00
シアンカブラー（ExC-1,2,3を1:1:0.2）	0.30
退色防止剤（Cpd-1,2,3,4等量）	0.18
ステイン防止剤（Cpd-5）	0.003
カブラー分散媒（Cpd-6）	0.03
カブラー溶媒（Solv-1,2,3等量）	0.12
第4層（高感度赤感層）	
赤色増感色素（ExS-1,2,3）で分光増感された臭化銀（平均粒子サイズ0.60 $\mu$ 、サイズ分布15%、八面体）	0.14
ゼラチン	1.00
シアンカブラー（ExC-1,2,3を1:1:0.2）	0.30
退色防止剤（Cpd-1,2,3,4等量）	0.18
カブラー分散媒（Cpd-6）	0.03

- 6 3 -

カブラー溶媒（Solv-4,6等量）	0.15
第7層（高感度緑感層）	
緑色増感色素（ExS-4）で分光増感された臭化銀（平均粒子サイズ0.65 $\mu$ 、サイズ分布16%、八面体）	0.10
ゼラチン	0.80
マゼンタカブラー（ExM-1,2,3等量）	0.11
退色防止剤（Cpd-9,26等量）	0.15
ステイン防止剤（Cpd-10,11,12,13を10:7:7:1比で）	0.025
カブラー分散媒（Cpd-6）	0.05
カブラー溶媒（Solv-4,6等量）	0.15
第8層（中間層）	
第5層と同じ	
第9層（イエローフィルター層）	
イエローコロイド銀	0.12
ゼラチン	0.07
混色防止剤（Cpd-7）	0.03
混色防止剤溶媒（Solv-4,5等量）	0.10
ポリマーラテックス（Cpd-8）	0.07

- 6 5 -

カブラー溶媒（Solv-1,2,3等量）	0.12
第5層（中間層）	
ゼラチン	1.00
混色防止剤（Cpd-7）	0.08
混色防止剤溶媒（Solv-4,5等量）	0.16
ポリマーラテックス（Cpd-8）	0.10
第6層（低感度緑感層）	
緑色増感色素（ExS-4）で分光増感された臭化銀（平均粒子サイズ0.25 $\mu$ 、サイズ分布8%、八面体）	0.04
緑色増感色素（ExS-4）で分光増感された塩臭化銀（塩化銀5モル%、平均粒子サイズ0.40 $\mu$ 、サイズ分布10%、八面体）	0.06
ゼラチン	0.80
マゼンタカブラー（ExM-1,2,3等量）	0.11
退色防止剤（Cpd-9,26等量）	0.15
ステイン防止剤（Cpd-10,11,12,13を10:7:7:1比で）	0.025
カブラー分散媒（Cpd-6）	0.05

- 6 4 -

第10層（中間層）	
第5層と同じ	
第11層（低感度青感層）	
青色増感色素（ExS-5,6）で分光増感された臭化銀（平均粒子サイズ0.40 $\mu$ 、サイズ分布8%、八面体）	0.07
青色増感色素（ExS-5,6）で分光増感された塩臭化銀（塩化銀8モル%、平均粒子サイズ0.60 $\mu$ 、サイズ分布11%、八面体）	0.14
ゼラチン	0.80
イエローカブラー（ExY-1,2等量）	0.35
退色防止剤（Cpd-14）	0.10
ステイン防止剤（Cpd-5,15を1:5比で）	0.007
カブラー分散媒（Cpd-6）	0.05
カブラー溶媒（Solv-2）	0.10
第12層（高感度青感層）	
青色増感色素（ExS-5,6）で分光増感された臭化銀（平均粒子サイズ0.85 $\mu$ 、サイズ分布18%、八面体）	0.15

- 6 6 -

ゼラチン	.....0.60
イエローカブラー (ExY-1,2 等量)	.....0.30
退色防止剤 (Cpd-14)	.....0.10
ステイン防止剤 (Cpd-5,15 を1:5 比で)	.....0.007
カブラー分散媒 (Cpd-6)	.....0.05
カブラー溶媒 (Solv-2)	.....0.10
第13層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	.....1.00
紫外線吸収剤 (Cpd-2,4,16 等量)	.....0.50
混色防止剤 (Cpd-7,17 等量)	.....0.03
分散媒 (Cpd-6)	.....0.02
紫外線吸収剤溶媒 (Solv-2,7等量)	.....0.08
イラジェーション防止染料 (Cpd-18,19,20,21,27を10:10:13:15:20比で)	.....0.05
第14層 (保護層)	
微粒子塩化銀 (塩化銀97モル%、平均サイズ0.1 $\mu$ )	.....0.03
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体	.....0.01

- 67 -

メチル-1,3-チアゾリン-2-チオン、6 mgのチオ硫酸ナトリウムと7 mgの塩化金酸 (4 水塩) を順次加え75℃で80分間加熱することにより化学増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第1回目と同様な沈澱環境で更に成長させ、最終的に平均粒径が0.7  $\mu$  の八面体単分散コア/シェル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀1モル当たり1.5 mgのチオ硫酸ナトリウムと1.5 mgの塩化金酸 (4 水塩) を加え60℃で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を得た。

各感光層には、造核剤としてN-1-1とExZK-2をハロゲン化銀に対しそれぞれ $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 重量%、造核促進剤としてCpd-22を $10^{-2}$ 重量%用いた。更に各層には乳化分散助剤としてアルカノールXC (Dupon社) 及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、塗布助剤としてコハク酸エステル及びMagefac F-120 (大日本インキ社製) を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド銀含有層には安定剤として (Cpd-23,24,25) を用いた。この試料を試料

- 69 -

ポリメチルメタクリレート粒子 (平均サイズ2.4 $\mu$ ) と酸化けい素 (平均粒子サイズ5 $\mu$ ) 等量	.....0.05
ゼラチン	.....1.80
ゼラチン硬化剤 (H-1,H-2 等量)	.....0.18
第15層 (裏層)	
ゼラチン	.....2.50
紫外線吸収剤 (Cpd-2,4,16 等量)	.....0.50
染料 (Cpd-18,19,20,21,27 を等量)	.....0.06
第16層 (裏面保護層)	
ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒子サイズ2.4 $\mu$ ) と酸化けい素 (平均粒子サイズ5 $\mu$ ) 等量	.....0.05
ゼラチン	.....2.00
ゼラチン硬化剤 (H-1,H-2 等量)	.....0.14

## 乳剤EH-1の作り方

臭化カリウムと硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に激しく攪拌しながら75℃で15分を要して同時に添加し、平均粒径が0.40  $\mu$  の八面体臭化銀粒子を得た。この乳剤に銀1モル当たり0.3gの3,4-ジ

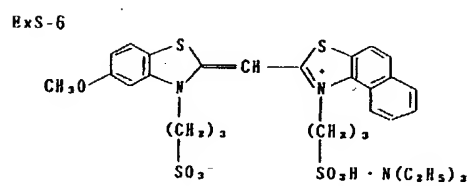
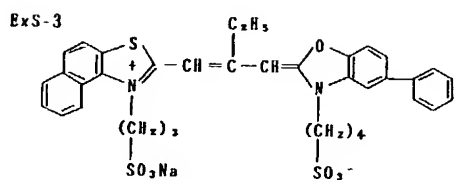
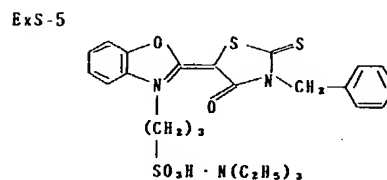
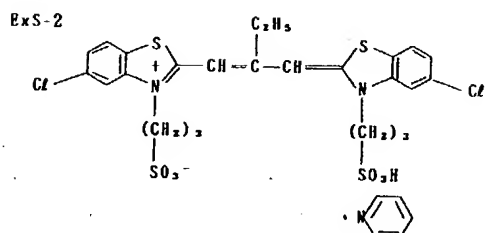
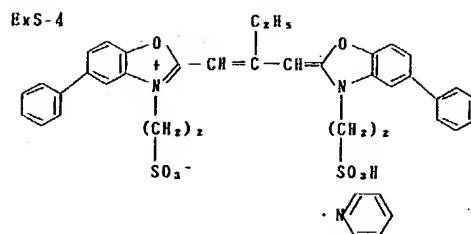
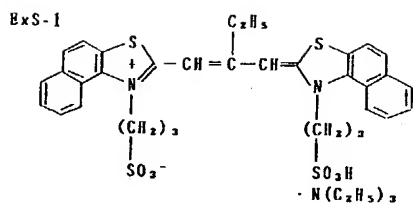
- 68 -

番号101とした。

更に第1表に示すように、造核剤を変更したり、一般式〔I〕の化合物を赤感層 (第3層と第4層) ヘシアンカブラーに対し3モル%の量だけシアンカブラーと共乳化して添加する以外は、試料101と全く同様にして感光材料102~127を作成した。

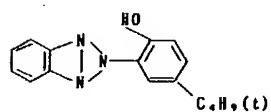
以下に実施例に用いた化合物を示す。

- 70 -

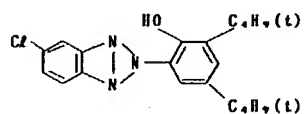


- 7 1 -

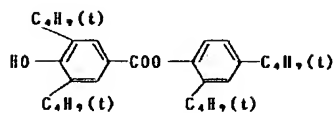
Cpd-1



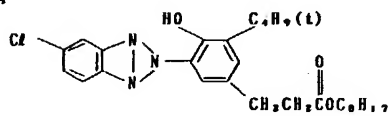
Cpd-2



Cpd-3



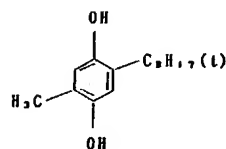
Cpd-4



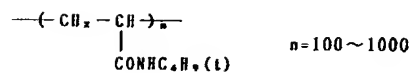
- 7 3 -

- 7 2 -

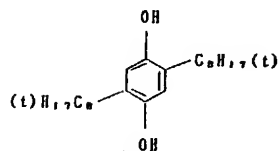
Cpd-5



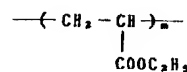
Cpd-6



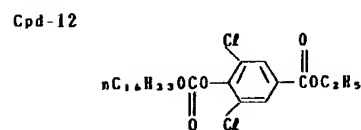
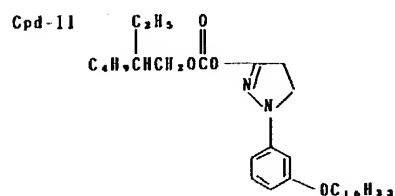
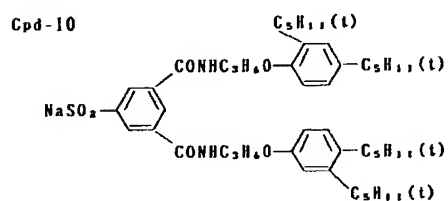
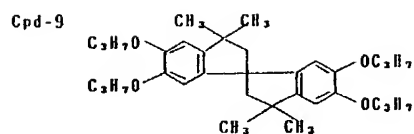
Cpd-7



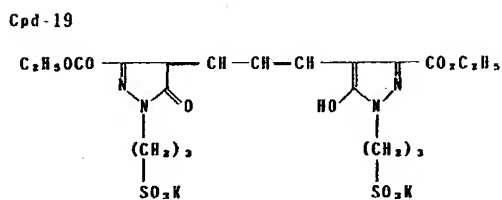
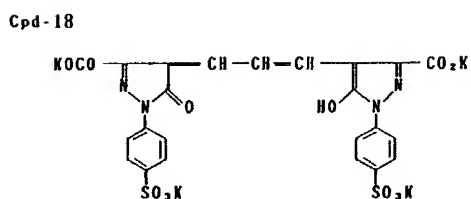
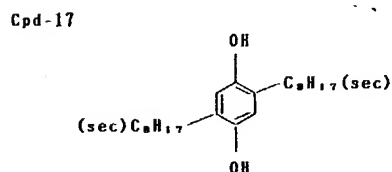
Cpd-8



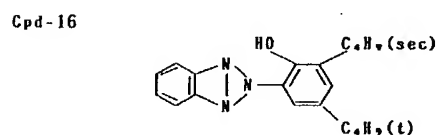
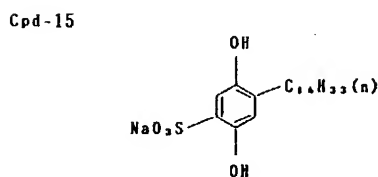
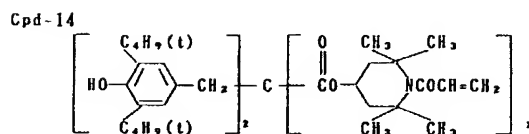
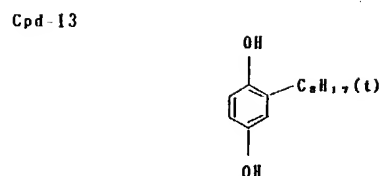
- 7 4 -



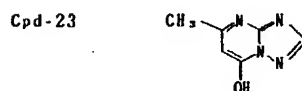
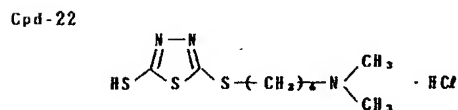
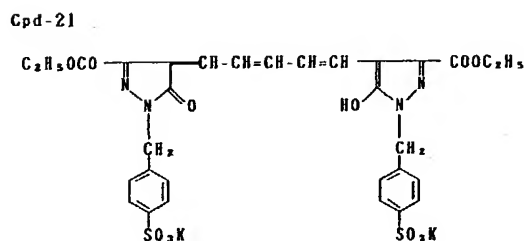
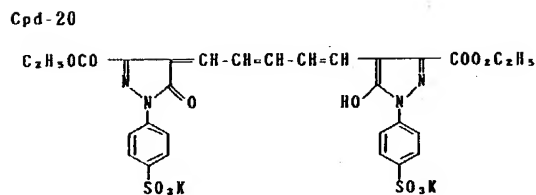
- 7 5 -



- 7 7 -

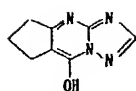


- 7 6 -

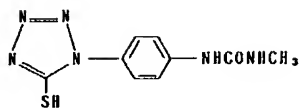


- 7 8 -

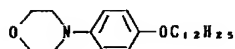
Cpd-24



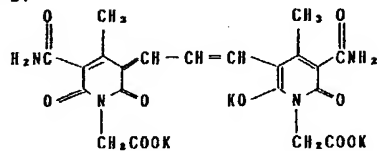
Cpd-25



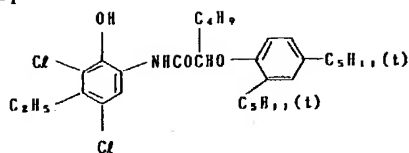
Cpd-26



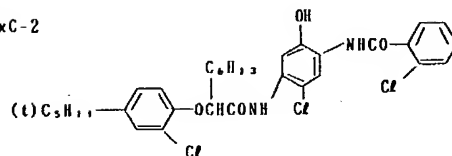
Cpd-27



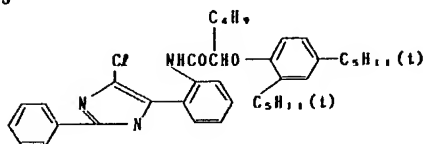
ExC-1



ExC-2



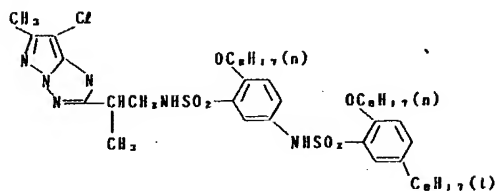
ExC-3



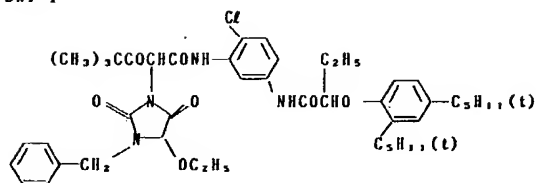
- 7 9 -

- 8 0 -

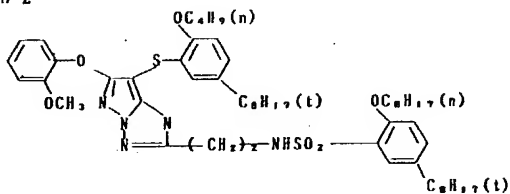
ExM-1



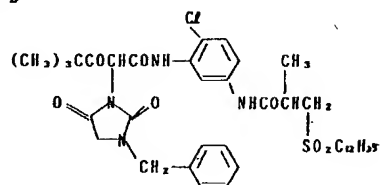
ExY-1



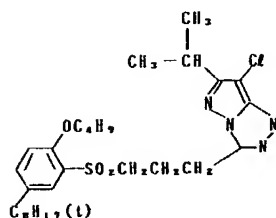
ExM-2



ExY-2



ExM-3



- Solv-1 ジ ( 2 - エチルヘキシル ) セバケート
- Solv-2 トリノニルホスフェート
- Solv-3 ジ ( 3 - メチルヘキシル ) フタレート
- Solv-4 トリクレジルホスフェート
- Solv-5 ジブチルフタレート
- Solv-6 トリオクチルホスフェート
- Solv-7 ジ ( 2 - エチルヘキシル ) フタレート

- 8 1 -

- 8 2 -

H-1	1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン
H-2	4,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンNa塩
Ex2K-2	2-(4-(3-(3-(5-(3-(2-クロロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニルカルバモイル)-4-ヒドロキシ-1-ナフチルチオ)テトラゾール-1-イル)フェニル)ウレイド)ベンゼンスルホンアミド)フェニル)-1-ホルミルヒドラジン

試料101~127を富士写真フィルム製BPN-53グリーンフィルターを通して全面露光(1/10秒、10CMS 3200K)したのち、富士写真フィルム製SC-64 レッドフィルターを通してウエッジ露光(1/10秒、10CMS 3200K)を行なった。

その後自動現像機を用いて以下に記載の方法で、液の累積補充量とそのタンク容量の3倍になるまで連続処理した。

- 8 3 -

ベンジルアルコール	13.5 ml	18.0 ml
臭化カリウム	0.80 g	---
ベンゾトリアゾール	0.003g	0.004g
亜硫酸ナトリウム	2.4 g	3.2 g
N,N-ビス(カルボキシメチル)ヒドラジン	6.0 g	8.0 g
D-グルコース	2.0 g	2.4 g
トリエタノールアミン	6.0 g	8.0 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	6.4 g	8.5 g
炭酸カリウム	30.0 g	25.0 g
蛍光増白剤(ジアミノスチルベン系)	1.0 g	1.2 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25℃)	10.25	10.75

## 漂白定着液

	母液	補充液
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム・2水塩	4.0 g	母液に同じ
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩	70.0 g	

- 8 5 -

処理工程	時間	温度	母液タンク容量	補充量
発色現像	135秒	38℃	15 l	300 ml / ml
漂白定着	40 "	33 "	3 "	300 "
水洗 (1)	40 "	33 "	3 "	---
水洗 (2)	40 "	33 "	3 "	320 "
乾燥	30 "	80 "		

水洗水の補充方式は、水洗浴(2)に補充し、水洗浴(2)のオーバーフロー液を水洗浴(1)に導く、いわゆる向流補充方式とした。このとき感光材料による漂白定着浴から水洗浴(1)への漂白定着液の持ち込み量は35ml/mlであり、漂白定着液の持ち込み量に対する水洗水補充量の倍率は9.1倍であった。

各処理液の組成は、以下の通りであった。

## 発色現像液

	母液	補充液
D-ソルビット	0.15 g	0.20 g
ナフトレンスルホン酸ナトリウム・ホルマリン縮合物	0.15 g	0.20 g
エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸	1.5 g	1.5 g
ジエチレングリコール	12.0 ml	16.0 ml

- 8 4 -

チオ硫酸アンモニウム(700g/l)	180 ml
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	20.0 g
亜硫酸ナトリウム	20.0 g
5-メルカプト-1,3,4-トリアゾール	0.5 g
硝酸アンモニウム	10.0 g
水を加えて	1000ml
pH (25℃)	6.20

## 水洗水

母液、補充液とも

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライト、IR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/l以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/lと硫酸ナトリウム1.5g/lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲であった。

上記の処理により得られた試料101~127のカラ

- 8 6 -

一画像について、発色画像濃度を測定した。測定

結果を第1表に示す。

- 8 7 -

第 1 表

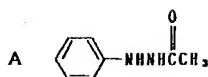
試料 No.	一般式 (I) の化合物	造枯剤 (N-I)	(N-I) の添加量 (モル/モル-Ag)	シアンの画像濃度		シアンDmin 部のマゼン タ濃度	シアンDmax <sup>*</sup> 部のマゼン タ濃度	備 考
				Dmax	Dmin			
101	なし	N-I-1	$5 \times 10^{-4}$	2.34	0.08		-0.22	比較例
102	"	N-I-6	"	2.35	0.09		-0.20	"
103	"	N-I-9	"	2.27	"		-0.18	"
104	"	N-I-10	"	2.51	0.08		-0.20	"
105	"	N-I-13	"	2.48	"		-0.22	"
106	"	N-I-16	"	2.52	"		-0.19	"
107	"	N-I-17	"	2.49	"		-0.19	"
108	I-3	N-I-1	"	2.31	"		0.03	本発明
109	I-4	"	"	2.32	"		0.02	"
110	I-6	N-I-6	"	2.32	"		0.01	"
111	I-10	"	"	2.31	"		0.02	"
112	I-10	N-I-9	"	2.24	0.09		0.03	"
113	I-13	"	"	2.22	0.08		0.08	"
114	I-24	N-I-10	"	2.47	"		0.09	"
115	I-29	"	"	2.49	"		0.04	"
116	I-13	N-I-13	"	2.45	"		0.07	"
117	I-33	"	"	2.47	"		0.03	"
118	I-24	N-I-16	"	2.50	"		0.09	"
119	I-31	"	"	2.49	"		0.08	"
120	I-24	N-I-17	"	2.46	"		0.09	"
121	I-31	"	"	2.45	"		0.07	"
122	なし	比較用 A	$1 \times 10^{-3}$	2.41	"		-0.15	比較例
123	I-3	"	"	0.35	"		0.04	"
124	I-10	"	"	0.34	"		0.03	"
125	なし	比較用 B	$2 \times 10^{-5}$	2.01	"		-0.20	"
126	I-31	"	"	1.72	"		0.05	"
127	I-33	"	"	1.81	"		0.02	"

\* この数値が正の値で大きいほど、マゼンタ発色画像の色再現が鮮やかであることを意味する。

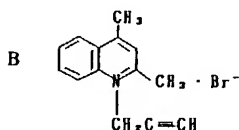
平成1年3月9日

特許庁長官 殿

比較用造核剤



(特開昭62-3,249の実施例に記載)



(特願昭61-169,523の実施例に記載)

第1表の結果から、本発明の感光材料は、シアンの最大画像濃度(D<sub>max</sub>)の低下が小さく、かつマゼンタの色再現も鮮やかであることが明らかである。

(発明の効果)

本発明に従えば、予めかぶらされていない内部潜像型直接ポジハロゲン化銀感光材料を、低pHの発色現像液で処理することにより、高い最大画像濃度が得られる共に、色再現性の向上が達成できる。

- 89 -

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第260504号

## 2. 発明の名称

直接ポジカラー写真感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

## 4. 代理人

〒100

住所 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビル4階

シキライ 中野 昌子 事務 所長

電話 (581)-9601 (代表)

氏名 弁理士 (8107) 佐々木 清隆 (ほか3名)

## 5. 補正命令の日付 (自発)

## 6. 補正により増加する請求項の数: 0

## 7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 8. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を以下の通り補正する。



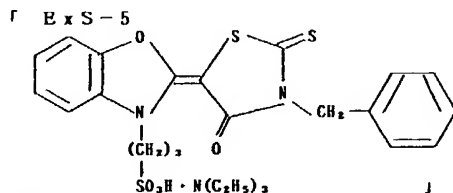
(1) 明細書第3頁第8行「イメージクイズ」を

「イメージワイズ」と補正する。

(2) 同書第40頁第10行「アルキル基」を「アルキニル基」と補正する。

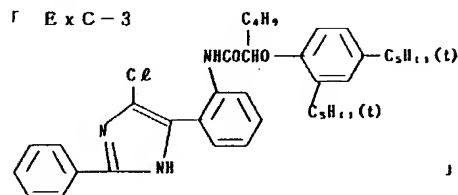
(3) 同書第72頁、化合物「ExS-5」の構造式を

下記のとおり補正する。



(4) 同書第80頁、化合物「ExC-3」の構造式

を下記のとおり補正する。



(5) 同書第81頁を別紙のとおり補正する。

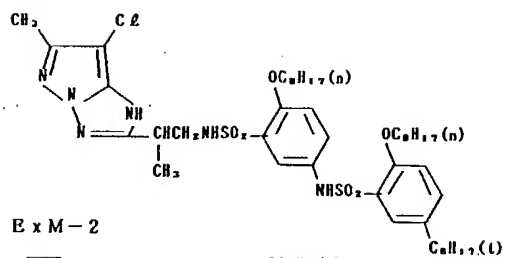
(6) 同書第88頁第1表中「試料No.122」の「シ

アンの画像濃度D<sub>max</sub>」の値「2.41」を「0.41」と補

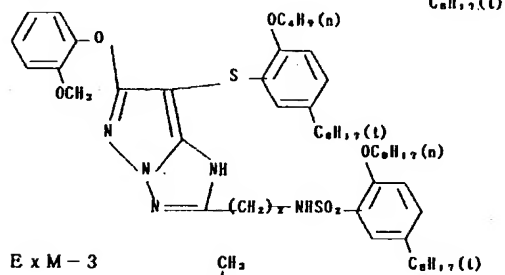
正する。



Ex M-1



Ex M-2



Ex M-3

